

УДК 676.1.022.1:668

Маг. М.Л. Куклинов
Асп. И.О. Шаповалова
Рук. А.В. Вураско
УГЛТУ, Екатеринбург
Рук. Д. Манойлович
Белградский университет, Белград

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ КАТАЛАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ

При окислительно-органосольвентной варке с равновесной перуксусной кислотой (рПУК) возможно получение технической целлюлозы из рисовой шелухи (РШ) с различным содержанием минерального компонента в ней. В работах [1, 2] показано, что аморфный диоксид кремния, химически связанный с целлюлозной матрицей, в присутствии диоксида титана обладает каталазной активностью. Однако помимо диоксида кремния минеральная часть РШ содержит большое количество других соединений [3], которые также могут влиять на каталазную активность.

Целью работы является оценка влияния состава минерального компонента РШ на свойства технической целлюлозы и ее каталазную активность. Для достижения цели решали следующие задачи: получение технической целлюлозы из РШ с разным содержанием минеральных компонентов в лабораторной реакторной системе и лабораторной установке; определение количественного содержания минеральных компонентов в РШ и технической целлюлозе; оценка каталазной активности минеральных компонентов, находящихся в составе технической целлюлозы из РШ на модельной реакции разложения H_2O_2 .

В качестве объектов исследования использовали РШ с содержанием компонентов в % от абсолютно-сухого сырья (а.с.с.): целлюлоза 38,6; лигнин 26,7; вещества, растворимые в спиртобензольной смеси/воде, 2,0/10,1; минеральные вещества 21,4. Для получения технической целлюлозы с различным содержанием минерального компонента обработку РШ проводили в две стадии. Щелочную обработку и окислительно-органосольвентную варку проводили в реакторной системе LR-2.ST и в лабораторной установке, состоящей из стеклянной термостатированной трехгорлой колбы, обратного холодильника, контактного термометра и мешалки. В качестве контрольного образца использовали техническую целлюлозу из РШ без минерального компонента. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия и результаты постадийной обработки РШ

| Используемое оборудование | № | Стадии обработки | | | | Характеристики технической целлюлозы | | |
|----------------------------------|---|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------|---|
| | | Первая стадия | | Вторая стадия | | Зольность, %, [2] | Лигнин, %, [2] | Выход техниче- ской целлюло- зы от а. с. .с. |
| | | Концен- трация NaOH, н. | Продол- жи- тельность, мин | Расход рПУК, г/г от а. с. с. | Продолжи- тельность варки, мин | | | |
| | | | | | | % от а. с. целлюлозы | | |
| Лаборатор- ная уста- новка | 1 | 1 | 90 | 0,8 | 90 | 0 | 1,5 | 67,5 |
| | 3 | — | | | 480 | 33,5 | 6,5 | 56,1 |
| Реакторная система | 2 | — | | | 150 | 33,1 | 5,2 | 55,4 |

Из представленных результатов видно (табл. 1), что при использовании реакторной системы по сравнению с лабораторной установкой продолжительность варки снижается в 3,2 раза, а содержание остаточного лигнина более чем на 1 %. При этом показатели качества волокнистых продуктов сопоставимы: значения зольности ($\pm 0,06$) и выхода ($\pm 0,2$) находятся в пределах погрешности. Это обуславливается лучшим перемешиванием объема реакционной массы в реакторной системе.

Эмиссионно-спектральным анализом с индуктивно связанной плазмой зольного остатка образцов 2 и 3 показано, что содержание SiO_2 составляет 90,6 и 88,2 %, соответственно (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость содержания металлов, полученных методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, в РШ и в образцах технической целлюлозы

| Обозначение | Концентрация элемента в образце, мг/кг | | | | Предел определения элемента в образце |
|-------------|--|----------------------|------------|-----------|--|
| | РШ | № образца по табл. 1 | | | |
| | | 2 | 3 | 1 | |
| K | 3313,8±12,9 | 39,5±0,3 | 31,3±0,12 | 11,8±0,09 | 0,0235 |
| Ca | 1788,2±10,0 | 724,3±3,3 | 738,0±3,16 | 663,0±4,6 | 0,0527 |
| Mg | 486,6±1,8 | 104,8±0,4 | 103,5±0,49 | 90,9±0,5 | 0,1935 |
| Na | 206,0±1,1 | 96,9±1,0 | 90,3±1,17 | 77,1±1,3 | 0,7935 |
| Mn | 166,9±0,6 | 3,8±0,01 | 3,1±0,02 | 1,7±0,01 | 0,0034 |
| Al | 116,3±0,4 | 76,9±0,3 | 35,8±0,17 | 11,7±0,1 | 0,0549 |
| Fe | 72,4±0,2 | 86,9±0,4 | 32,4±0,11 | 27,1±0,18 | 0,0230 |
| Zn | 30,5±0,12 | 6,2±0,01 | 4,3±0,01 | 3,4±0,01 | 0,0075 |

| Обозначение | Концентрация элемента в образце, мг/кг | | | | Предел определения элемента в образце |
|-------------|--|----------------------|-----------|----------|--|
| | РШ | № образца по табл. 1 | | | |
| | | 2 | 3 | 1 | |
| Cu | 4,6±0,04 | 2,6±0,05 | 2,9±0,03 | 2,6±0,03 | 0,0250 |
| Ba | 3,4±0,02 | 1,3±0,01 | 1,4±0,01 | 0,9±0,01 | 0,0018 |
| Ti | 3,1±0,16 | 2,5±0,36 | 1,81±0,34 | 2,5±0,12 | 0,0105 |

Из представленных данных видно, что содержание металлов в технической целлюлозе после обработки РШ значительно снижается (от 206 до 1,5 раз в зависимости от вида элемента). Исключение составляют такие элементы как Al и Fe. В образце 2 содержание Al и Fe выше в 2,1 и 2,7 раз, соответственно, чем в образце 3. Это можно объяснить тем, что при снижении продолжительности варки указанные элементы в виде оксидов не успевают диффундировать из растительного сырья в варочный раствор.

Для определения каталазной активности в качестве теста использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода [1, 2].

Наибольшей каталазной активностью обладает образец № 2 – 20,1±0,3, в котором содержится наибольшее количество Fe и Al. Также высокой каталазной активностью обладают металлы переменной валентности, обнаруженные в технической целлюлозе: Mn, Cu, Fe. В образце № 3 каталазная активность ниже и составляет 16,6±0,3. Наименьшей каталазной активностью обладает образец под № 1 – 2,5±0,6 в связи с тем, что содержит меньше всего примесей металлов.

В работе показано, что вся техническая целлюлоза из РШ содержит металлы переменной валентности. Количественное содержание Fe и Al предположительно зависит от продолжительности варки. Чем больше в образце Fe и Al, тем выше скорость разложения пероксида водорода, что следует учитывать при определении каталазной активности.

Библиографический список

1. Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., Kraus E., Leicht H., Heilig M., Stoyanov O. / Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk // J. APPL. POLYM. SCI. 2018, Volume 135, Issue 5. PP.45796 (8 of 8).
2. Органо-неорганические гибридные композиты TiO₂/SiO₂ на основе технической целлюлозы из рисовой шелухи / И.О. Шаповалова, А.В. Вураско, Л.А. Петров, О.В. Стоянов // Вестник технологического университета, 2016. Т. 19. № 7. С. 17–20.
3. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем (обзор) / А.В. Вураско, И.О. Шаповалова, Л.А. Петров, О.В. Стоянов // Вестник технологического университета, 2015. Т. 18. № 11. С. 49–56.